ÜBER DIE AUS DEM GRÜNEN CHROMCHLORID-(BROMID)HYDRAT DURCH SILBERSALZE FÄLLBAREN CHLORMENGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT
ZU TÜBINGEN

ACAD. LANDWIRTH. BIBL.

VORGELEGT

VON

ADOLPH KOCH
AUS TÜBINGEN.

LEIPZIG
DRUCK VON METZGER & WITTIG
1904.

Von der Fakultät angenommen am 20. Juli 1904.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN HERZLICHSTER DANKBARKEIT GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547024_0186

Es ist mir eine angenehme Pflicht Herrn

Prof. Dr. **R. F. Weinland,**

auf dessen Anraten und unter dessen liebenswürdiger Leitung die vorliegende Arbeit entstand, sowie dem Vorstand des hiesigen chemischen Instituts Herrn

Prof. Dr. **W. Wislicenus**

für das meinen Studien stets entgegengebrachte Interesse meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Peligot[1] stellte das grüne Chromchloridhydrat zuerst dar (1844) und er entdeckte auch[2] (1845) sein interessantes Verhalten gegen Silbernitrat, dafs nämlich hiervon in diesem Chorid im Gegensatz zu allen anderen Metallchloriden bei gewöhnlicher Temperatur von den 3 Chloratomen nur 2 gefällt werden. Er erteilte ihm demgemäfs die Formel: $Cr\lessdot^{O}_{Cl}.2\,HCl.5\,H_2O$.

Jörgensen[3] fand (1882) gleichfalls, dafs nur $^2/_3$ des Chlors durch Silbernitrat gefällt werden.

Die grüne wässerige Lösung des Chlorids nimmt beim Erhitzen eine violette Farbe an; es gelang Recoura[4] (1887) das diese Farbe besitzende Chromchlorid zu isolieren; es zeigte dieselbe Zusammensetzung wie das grüne, nämlich $CrCl_3.6H_2O$, die beiden Chloride sind demnach isomer.

Man stellt das grüne Chlorid her[5] indem man eine irgend wie erhaltene Lösung von Chromoxyd in Salzsäure (durch Erhitzen von Chromsäure mit Salzsäure oder durch Lösen des pfirsichblütroten wasserfreien Chlorids unter Zusatz von etwas Chromchlorür[6] in verdünnter Salzsäure) unter Einleiten von Salzsäuregas konzentriert und dann bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure stehen läfst, wobei sich das Chlorid kristallinisch ausscheidet. Wesentlich ist dabei, dafs Salzsäure vorhanden ist. In salzsaurer konzentrierter Lösung ist das grüne Salz beständig, während in wässeriger verdünnter Lösung das violette beständiger ist. Will man das violette darstellen, so löst man das grüne Salz in wenig Wasser und erwärmt einige Zeit auf 100°; dabei geht ein Teil des Salzes in das violette über, die Lösung bleibt aber grün. Leitet man jetzt in die unter 0° abgekühlte Lösung Salzsäuregas ein, so fällt das grauviolette Salz heraus.

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [3] **12** (1844), 537.

[2] l. c. **14** (1845), 241.

[3] *Journ. prakt. Chem.* [2] **25** (1882), 415.

[4] *Ann. Chim. Phgs.* [6] **10** (1887), 34.

[5] Recoura, l. c. S. 21. Werner und Gubser, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 1579.

[6] Das durch Erhitzen eines Gemenges von Kohle und Chromoxyd im Chlorstrom sich bildende wasserfreie Chromchlorid ist bekanntlich in Wasser unlöslich; fügt man aber Chromchlorür hinzu und zwar nur 1/40000 vom Chlorid so löst es sich (Peligot).

Den Übergang des grünen in das violette Salz hat Recoura auf thermochemischem und kolorimetrischem Weg verfolgt.

Die Frage, welche Konstitution den beiden isomeren Chloriden zukomme, haben neuerdings (1901) Werner und Gubser[1] zu beantworten gesucht. Bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit fanden sie, dafs diese beim grünen Salz mit der Zeit zunimmt, nicht beim violetten. Sodann zeigt das grüne Chlorid eine kleine Leitfähigkeit, etwa eine solche, wie sie einem in 2 Ionen sich spaltenden Salze zukommt, das Violette zeigt eine weit gröfsere, wie sie einem 4 Ionen liefernden Salze entspricht. Molekulargewichtsbestimmungen auf kryoskopischem Wege bestätigen, dafs das grüne Chlorid in 2 Ionen zerfällt, das violette dagegen in 4.

Fällt man mit Silbernitrat bei 0° und filtriert möglichst schnell ab, so findet man im grünen Chlorid nur $^1/_3$ des Gesamtchlors, im violetten das gesamte Chlor. Dafs Peligot und Jörgensen im grünen Chlorid $^2/_3$ des Chlors durch Silbernitrat fällbar gefunden haben, erklären Werner und Gubser damit, dafs jene Autoren bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet haben, sie selbst bei 0°. Es fungiert also auch nach den Ergebnissen der Chlorfällungen im grünen Chlorid nur 1 Chloratom als Ion, im violetten alle 3 Chloratome.

Für die Konstitutionsbestimmung kommt sodann noch das verschiedene Verhalten der Wassermoleküle im grünen und violetten Chlorid in Betracht. Im grünen können 2 Mol. Wasser von den 6 ohne Änderung der Eigenschaften des Salzes sich verflüchtigen (bei längerem Liegen über Schwefelsäure im Vakuum), die anderen 4 aber nicht. Versucht man dagegen, Wasser im violetten Salz zu vertreiben, so geschieht das nicht ohne totale Änderung der Eigenschaften: verliert es durch vorsichtiges Erhitzen 2 Mol. Wasser, so geht es in das grüne Salz

$$CrCl_3.4H_2O$$

über. Mit dem Austritt der 2 Mol. Wasser ist also ein Funktionswechsel von 2 Chloratomen verknüpft, sie rücken nach der Wernerschen Auffassung, welche besonders von Beobachtungen an Metallammoniakverbindungen abgeleitet ist, von der äufseren Sphäre in die innere, sogenannte Koordinationssphäre:

$$[Cr.(6H_2O)]Cl_3 = \begin{pmatrix} CrCl_2 \\ 4H_2O \end{pmatrix} Cl + 2H_2O.$$

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 1579.

Den beiden Salzen kommen demgemäfs folgende Formeln zu:

$[Cr.(6H_2O)]Cl_3$ — grauviolettes Salz.

$\left[Cr\begin{matrix}Cl_2\\(4H_2O)\end{matrix}\right]Cl + 2\,aq.$ — grünes Salz.

Das grauviolette Salz entspricht vollständig dem Hexamminchromchlorid:

$$[Cr(NH_3)_6]Cl_3,$$

das grüne Salz dem Dichlorotetramminkobaltchlorid:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl + 1\,aq.$$

Im ersteren funktionieren alle drei Chloratome als Ionen im letzteren nur eines.

Werner und Gubser hatten wie erwähnt gefunden, dafs Silbernitrat aus dem grünen Chlorid bei 0° nur ein $^1/_3$ des Chlors fällt. Wyrouboff[1] beobachtete dem gegenüber 1902, dafs $^5/_6$ des Chlors sogleich gefällt werden und er vermutet, da Werner und Gubser nur $^1/_3$ gefunden hatten, dafs es mehrere Modifikationen des grünen Chlorids gäbe.

Wenn Peligot und Jörgensen bei gewöhnlicher Temperatur $^2/_3$, Werner und Gubser bei 0° nur $^1/_3$ des Chlors fanden, so war es möglich, dafs bei noch tieferer Temperatur noch weniger als $^1/_3$ gefällt würde. Um dies zu untersuchen fügte ich den betreffenden Lösungen um ihren Gefrierpunkt zu erniedrigen teils Natriumnitrat, teils Salpetersäure hinzu. Dabei beobachtete ich zwar nicht, dafs weniger Chlor gefällt wurde (die auf −10° abgekühlten Lösungen liefsen sich wegen ihrer Dickflüssigkeit kaum filtrieren), dafs aber die Säure von gröfstem Einflufs auf die Menge des gefällten Chlors ist. Als ich die Frage nach der Menge des fällbaren Chlors genauer untersuchte, fand ich kurz zusammengefafst das folgende: Die Menge des gefällten Chlors ist weniger von der Temperatur als vielmehr von der Natur und Menge des zur Fällung benutzten Silbersalzes und besonders von der Art und Menge der zugesetzten Säure abhängig.

Werner und Gubser haben bei den Fällungen Salpetersäure zugesetzt (auf 0.4 g Chlorid etwa 15 Tropfen konzentrierte Säure) und daher rührt es nach meinen Versuchen, dafs nur $^1/_3$ des Chlors niedergeschlagen wird; ohne Zusatz von Salpetersäure werden auch

[1] *Bull. Soc. Chim.* **27** (1902), 672 Anmerkung.

bei 0° durch die von WERNER und GUBSER angewendete Silbernitratmenge etwa $^5/_6$ desselben ausgefällt. Diese Bedeutung des Salpetersäurzusatzes wird von WERNER und GUBSER nicht hervorgehoben, sie erwähnen ihn nur als einen solchen, wie er bei Chlorfällungen üblich ist.

Jenes Drittel allein wird nur gefällt bei Gegenwart von gewissen Säuren in bestimmter Menge. Von den von mir untersuchten Silbersalzen fällen alle ohne Zusatz von Säuren wenigstens $^2/_3$ des Chlors, die meisten mehr, einige das gesamte Chlor.

Nach WERNER und GUBSER ist die gefundene Chlormenge aufser von der Temperatur noch davon abhängig, wie rasch man das gefällte Chlorsilber abfiltriert und nur bei möglichster Beschleunigung dieser Operation soll man die 1 Chloratom entsprechende Menge finden, sonst werde mehr erhalten. Dieser Einfluſs der Zeit besteht in der Tat, aber erst, wenn man vor der Filtration 10 Minuten wartet, zeigt er sich einigermafsen und er tritt hinter den des Säurezusatzes weit zurück (s. S. 13 und 25).

Da WYROUBOFF $^5/_6$ des Gesamtchlors durch Silbernitrat gefällt erhielt, vermute ich, daſs er keine Salpetersäure zusetzte (er sagt hierüber nichts); so werden bei einer bestimmten Silbernitratmenge $^5/_6$ niedergeschlagen (s. übrigens unten S. 14). Ein Grund zur Annahme mehrerer Modifikationen des grünen Chromchloridhydrats liegt daher hierin nicht. Einen Erklärungsversuch für den Befund von PELIGOT siehe weiter unten S. 22.

Ich habe dann ferner Fällungen in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat ausgeführt und hierbei gefunden, daſs im Gegensatz zu den Fällungen in wässeriger Lösung ohne Zusatz von Säuren bei 0° durch Silbernitrat in einigem Überschuſs das gesamte Chlor gefällt wird; fügt man Salpetersäure hinzu, so nimmt die Menge des sogleich niedergeschlagenen Chlors ab, aber sie bleibt stets über $^2/_3$ des Gesamtchlors.

Bei dem grünen Cäsium-Doppelsalz, $CrCl_3.2CsCl.4H_2O$ fanden WERNER und GUBSER, daſs $^3/_5$ des vorhandenen Chlors durch Silbernitrat gefällt werden; dies ist wiederum nur der Fall, wenn Salpetersäure nicht unter einer bestimmten Menge hinzugefügt wird, sonst fällt mehr heraus.

Bei dem grünen Chrombromidhydrat, welches dem Chlorid völlig entspricht, beobachteten WERNER und GUBSER,[1] daſs unter

[1] *Ann. Chem.* **322** (1902), 337.

den beim Chlorid eingehaltenen Bedingungen (0°, Zusatz von Salpetersäure) $^{14}/_{15}$ des vorhandenen Broms gefällt werden. Ich fand bei diesem Salze, dafs die verschiedenen Silbersalze allein sogleich das gesamte Brom fällen, dafs man aber durch Zusatz von gewissen Säuren die Menge des gefällten Broms bis auf $^{2}/_{3}$ des Gesamtbroms herunterdrücken kann.

Versuchsanordnung.

Es wurde mit Goochtiegeln gearbeitet, welche mit einer möglichst dünnen Asbestschicht beschickt waren; so konnte das Chlorsilber von der Fällungsflüssigkeit im Laufe von etwa 1 Min. abgesaugt werden. Die Fällungen machte ich in Erlenmeyerkölbchen, das Chromchlorid wurde kurz vor der Fällung in möglichst wenig Wasser gelöst und dann die Lösung des Silbersalzes, event. mit der betreffenden Säure versetzt, hinzugegeben und sofort filtriert und das Chlorsilber mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde, um das nicht gefällte Chlor zu bestimmen, zuerst mit Ammoniak und dann mit Salpetersäure übersättigt, event. noch etwas Silbernitrat hinzugefügt und das nach mehrstündigem Erwärmen abgeschiedene Chlorsilber auf denselben Goochtiegel gebracht, durch welchen die erste Fällung abfiltriert worden war. Die Mehrzahl der Fällungen wurde bei 0° ausgeführt, indem die Kölbchen mindestens $^{1}/_{2}$ Stunde in schmelzendes Eis gestellt wurden.

I. Grünes Chromchloridhydrat, $CrCl_3.6H_2O$.

Das zu den Versuchen benutzte Chlorid stellte ich nach dem Verfahren von Recoura[1] aus reiner Chromsäure her.

I. 0.2940 g Substanz: 0.4736 g AgCl. — 0.2980 g Substanz 0.0856 g Cr_2O_3.
II. 0.2404 g Substanz: 0 3882 g AgCl. — 0.2388 g Substanz 0.0690 g Cr_2O_3.
III. 0.4256 g Substanz: 0.6868 g AgCl. — 0.4050 g Substanz 0.1164 g Cr_2O_3.

Berechnet für $CrCl_3.6H_2O$:	Gefunden: I	II	III
Cr = 19.54	19.67	19.78	19.65 %
Cl = 39.90	39.83	39.92	39.90

Es wird von Peligot, Werner und Gubser als aus körnigen,

[1] *Ann. Chim. Phys.* [6] **10** (1887), 21; siehe auch Werner und Gubser l. c. S. 1594.

von Moberg[1] als aus nadelförmigen, von Recoura als aus kleinen Kristallen bestehend beschrieben. Die von wir bei wiederholten Darstellungen erhaltenen Salze bildeten unter dem Mikroskop grüne, sehr gut ausgebildete, ungleich sechsseitige Täfelchen, welche nach freundlicher Mitteilung von Herrn Privatdozent Dr. Plieninger optisch zweiachsig und von mono- oder asymmetrischem Typus sind.

Die wässerigen Lösungen aller von mir dargestellten durch Waschen mit Aceton sowie Trocknen über Schwefelsäure und Natronkalk von anhängender Salzsäure sorgfältig befreiten Salzproben reagieren sauer, das Salz erleidet also hydrolytische Spaltung. Die alkoholischen Lösungen reagieren neutral.

A. Fällungen mit verschiedenen Silbersalzen ohne Zusatz von Säuren.

1. Mit Silbernitrat.

Tabelle 1 a.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat durch steigende Mengen Silbernitrat ohne Zusatz von Säure bei 0° und 50 ccm Gesamtflüssigkeit; erste Fällung sogleich abfiltriert.

$CrCl_3 . 6H_2O$ g	a $AgNO_3$ berechnet für At.Cl	Sofort gefällt		b Aus dem Filtrat abgeschieden		Gesamt Cl in %	a b
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %		
0.2134	3	0.2724	31.56	0.0724	8.39	39.95	25
0.1950	4	0.2672	33.93	0.0484	6.13	40.06	24
0.1966	6	0.2890	36.45	0.0298	3.74	40.19	22
0.2072	8	0.3140	37.47	0.0214	2.55	40.02	19
0.2176	9	0.3270	37.16	0.0240	2.72	39.98	24
0.1942	12	0.2990	38.17	0.0138	1.75	39.92	21
0.2006	18	0.3134	38.63	0.0106	1.30	39.93	23
0.1952	24	0.3046	38.58	0.0104	1.32	39.90	31.6
0.2076	45	0.3232	38.49	0.0108	1.24	39.73	
0.2084	48	0.3220	38.21	0.0132	1.56	39.77	
0.2044[2]	48	0.3212	38.86	0.0088	1.06	39.92	

Berechnet für 1 Cl 13.30 %, für 2 Cl 26.60 %, für 3 Cl 39.90 %.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dafs mit steigender Menge des Silbernitrats auch diejenige des sogleich gefällten Chlors zunimmt. Für 1 Atom Chlor berechnen sich 13.3 %, für 2 Atome 26.6 % und

[1] Dissert. de oxido chromoso. Helsingforss 1847; Gmelin-Kraut II, 2, 317.

[2] Bei diesem Versuch betrug das Gesamtvolumen 100 ccm.

für das gesamte Chlor 39.9%. Von 3—18 Mol. Silbernitrat zeigt sich die interessante Beziehung, dafs die Mengen des zugesetzten Silbernitrats sich annähernd umgekehrt verhalten, wie die aus dem Filtrat der ersten Fällungen abgeschiedenen Chlormengen: Das Produkt a b ist annähernd konstant (s. oben in der Tabelle). Von 24 Mol. Silbernitrat an trifft dies nicht mehr zu, es fällt weniger heraus als sich hiernach berechnen würde. Eigentümlich ist, dafs bei noch gröfseren Mengen wieder weniger Chlor niedergeschlagen zu werden scheint; ich vermutete zunächst, dies könnte von der Löslichkeit des Chlorsilbers in Silbernitratlösungen jener Konzentration herrühren; ich überzeugte mich aber durch blinde Versuche, dafs dies nicht der Fall ist.

Ein Versuch bei gewöhnlicher Temperatur mit 3 Mol. Silbernitrat ergab folgendes Resultat:

0.2128 g Chlorid lieferten sogleich 0.2798 g AgCl = 32.51% Cl;
aus dem Filtrat wurden erhalten 0.0652 g AgCl = 7.57% „
40.08% Cl.

Die Werte sind von den bei 0° erhaltenen nicht sehr verschieden.

Die Verdünnung scheint hier von einem wenn auch kleinen Einfluſs zu sein: Der letzte Wert der Tabelle wurde bei einer Gesamtflüssigkeitsmenge von 100 ccm erhalten, es fiel dabei etwas mehr Chlor heraus.

Die folgende Tabelle zeigt den Einfluſs der Zeit auf die gefundenen Chlorsilbermengen; filtriert man erst 20—30 Min. nach der

Tabelle 1 b.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 6 Atome Chlor berechnetem Silbernitrat ohne Zusatz von Säure. Nach Zusatz des Silbernitrats wurde nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit abfiltriert. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm.

$CrCl_3.6H_2O$ g	Zeit des Stehenlassens vor dem Abfiltrieren	Sofort gefällt		Aus dem Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.2012	2 Minut.	0.2980	36.62	0.0264	3.24	39.86
0.2054	5 „	0.3080	37.08	0.0248	2.98	40.06
0.2094	15 „	0.3152	37.22	0.0230	2.71	39.93
0.2122	20 „	0.3240	37.75	0.0186	2.16	39.91
0.1990	30 „	0.3054	37.95	0.0160	1.98	39.93

Fällung, so findet man etwa 1% Chlor mehr als bei sofortiger Filtration, bezw. man findet dann bei 6 Mol. Silbernitrat soviel Chlor, als man bei etwa 10 Mol. Silbernitrat bei sofortiger Filtration finden würde.

Unter diese Versuchsreihe rechne ich, wie S. 10 erwähnt, den Befund von Wyrouboff, dafs durch Silbernitrat $^5/_6$ des Chlors gefällt werden. Wyrouboff fand sogleich niedergeschlagen 36.6%, aus dem Filtrat erhielt er noch 7%, zusammen 43.6% statt der berechneten 39.9. Den Überschufs erklärt Wyrouboff damit, dafs Chlorsilber mit dem Chromchlorid in der Kälte eine in Wasser schwer lösliche Verbindung gebe; ich habe nie dergleichen beobachtet. Wyrouboff nimmt demgemäfs den ersten Wert als um etwa 3.5% (!) zu hoch an und findet als erste Fällung 33% = $^5/_6$ des Gesamtchlors. Diese Annahme ist ziemlich willkürlich, aufserdem fehlen Angaben über Temperatur (es heifst nur à froid) und über die Menge des Silbernitrats, so dafs das Resultat nicht mit einem der Werte der obigen Tabelle vergleichbar ist.

2. Mit Silbersulfat.

Tabelle 2.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat durch steigende Mengen Silbersulfat ohne Zusatz von Säure bei 0° und 60 ccm Gesamtvolumen; erste Fällung sofort abfiltriert.

$CrCl_3.6H_2O$ g	Ag_2SO_4 berechnet für Atome Chlor	Sofort gefällt		Aus dem Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1052	3	0.1572	36.95	0.0132	3.10	40.05
0.1006	4	0.1604	39.42	0.0024	0.58	40.00
0.1188	6	0.1896	39.46	0.0028	0.58	40.04
0.1050	9	0.1690	39.80	0	0	39.80
0.1062	9	0.1718	40.00	0	0	40.00

Während bei den Fällungen mit Silbernitrat, auch bei ziemlich grofsem Überschufs von diesem, bei der ersten Fällung nicht sämtliches Chlor gefällt wurde, ist dies beim Silbersulfat schon der Fall, wenn das Dreifache des Berechneten zugesetzt wird; aber bereits bei Fällung mit einem Überschufs von nur $^1/_3$ wird beinahe das gesamte Chlor niedergeschlagen, auch die für 3 Atome Chlor berechnete Menge Silbersulfat fällt wesentlich mehr als die entsprechende Menge Silbernitrat. Es zeigt sich hier und bei den

folgenden Salzen deutlich der Einfluſs des Anions des Silbersalzes auf die Menge des gefällten Chlorsilbers.

3. Mit Silberchlorat.

Tabelle 3.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat durch steigende Mengen Silberchlorat ohne Zusatz von Säure; Temperatur 0°, Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$CrCl_3.6H_2O$ g	$AgClO_3$ berechnet für Atome Chlor	Sofort gefällt		Aus dem Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.2008	3	0.2514	30.95	0.0728	8.96	39.91
0.2094	4	0.2704	31.93	0.0684	8.07	40.00
0.2096	6	0.2834	33.43	0.0564	6.65	40.08
0.2068	12	0.2960	35.39	0.0406	4.85	40.24[2]
0.2112[1]	24	0.3108	36.39	0.0348	4.07	40.46[2]
0.2200[1]	48	0.3164	35.56	0.0496	5.57	41.13[2]

Das Silberchlorat verhält sich ähnlich wie das Nitrat (S. 12). Die Menge des sogleich gefällten Chlors steigt mit zunehmendem Silberchlorat und bei einer gewissen Menge (48 Mol.) wird wieder weniger gefällt. Dabei sind die gefällten Chlormengen kleiner als beim Nitrat. Auch die Verdünnung hat hier einigen Einfluſs.

4. Mit Silberperchlorat.

Tabelle 4 a.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat durch steigende Mengen Silberperchlorat ohne Zusatz von Säure bei 0° und 25 ccm Gesamtvolumen; die erste Fällung wurde sofort abfiltriert.

$CrCl_3.6H_2O$ g	$AgClO_4$ berechnet für Atome Chlor	Sofort gefällt		Aus dem Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.0988	3	0.1148	28.73	0.0446	11.16	39.89
0.1088	6	0.1210	27.50	0.0548	12.45	39.95
0.1080	9	0.1190	27.35	0.0542	12.41	39.66
0.1040	12	0.1110	26.39	0.0562	13.36	39.75
0.1027	24	0.1088	26.20	0.0567	13.65	39.85
0.1026	48	0.1082	26.08	0.0573	13.81	39.89

[1] Bei diesen Versuchen betrug das Gesamtvolumen 100 ccm.

[2] Das Gesamtchlor ist bei den drei letzten Bestimmungen deshalb zu hoch, weil beim Erwärmen des Filtrats mit Salpetersäure das überschüssige Silberchlorat teilweise zersetzt wird.

Tabelle 4 b.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat durch steigende Mengen Silberperchlorat ohne Zusatz von Säure; Gesamtvolumen 100 ccm, Temperatur 0°. Die erste Fällung wurde sofort abfiltriert.

$CrCl_3.6H_2O$ g	$AgClO_4$ berechnet für Atome Chlor	Sofort gefällt		Aus dem Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1068	3	0.1390	32.18	0.0324	7.50	39.68
0.1080	6	0.1306	29.90	0.0428	9.80	39.70
0.1050	9	0.1172	27.60	0 0518	12.20	39.80
0.1046	12	0.1160	27.42	0.0520	12.29	39.71
0.1028	24	0.1140	27.42	0.0520	12.51	39.93
0.1016	48	0.1180	28.72	0.0456	11.10	39.82

Hier zeigt sich die eigentümliche Tatsache, dafs durch Steigerung des Silberperchlorats die Menge des sogleich gefällten Chlorsilbers sich etwas vermindert. Bei einem Gesamtvolumen von 25 ccm auf 0.1 g Chromchlorid werden von 6 bis 48 Mol. Silberperchlorat annähernd $^2/_3$ des vorhandenen Chlors gefällt (berechnet 26.6 %). Bei einer Verdünnung von 100 ccm (Tabelle 4 b) wird diese Menge von 9 bis 24 Mol. Silberperchlorat niedergeschlagen. Aber auch 48 Mol. fällen kaum nennenswert mehr. Durch entsprechende Mengen Silbernitrat wurde viel mehr gefällt.

Blinde Versuche zeigten, dafs Chlorsilber in Lösungen von Silberperchlorat der angegebenen Konzentration unlöslich ist. Die Verminderung des gefällten Chlorsilbers mit steigender Silberperchloratmenge kann somit nicht davon herrühren.

5. Mit Silberpermanganat.

Tabelle 5.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat durch steigende Mengen Silberpermanganat ohne Zusatz von Säure bei 0° und 80 ccm Gesamtvolumen. Die erste Fällung wurde sogleich abfiltriert.

$CrCl_3.6H_2O$ g	$AgMnO_4$ berechnet für Atome Chlor	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1334	3	0.1566	29.03	0.0600	11.12	40.15
0.0886	6	0.1264	35.27	0.0170	4.74	40.01

Silberpermanganat verhält sich ähnlich dem Nitrat; mit steigender Menge desselben nimmt auch diejenige des gefällten Chlorsilbers zu, und die Werte des letzteren sind etwa so grofs wie beim Silbernitrat.

Bei diesen Fällungen schied sich meistens etwas Mangansuperoxyd ab und mischte sich dem Chlorsilber bei. Ich reinigte dieses sogleich nach dem Abfiltrieren davon durch Behandeln mit schwefliger Säure.

6. Mit Silbernitrit.

Tabelle 6 a.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat durch steigende Mengen Silbernitrit ohne Säure bei 0°; 50 ccm Gesamtvolumen. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$CrCl_3.6H_2O$ g	$AgNO_2$ berechnet für Atome Chlor	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.0560	3	0.0792	34.97	0.0108	4.76	39.73
0.0574	4	0.0876	37.73	0.0052	2.24	39.97
0.0538	6	0.0844	38.79	0.0026	1.19	39.98

Tabelle 6 b.

Ebenso wie in Tabelle 6 a, aber bei Zimmertemperatur.

$CrCl_3.6H_2O$ g	$AgNO_2$ berechnet für Atome Chlor	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.0570	3	0.0866	37.57	0.0052	2.25	39.82
0.0532	4	0.0858	39.88	0	0	39.88
0.0510	6	0.0820	39.75	0	0	39.75

Mit Zusatz steigender Mengen von Silbernitrit nimmt die Menge des sogleich gefällten Chlors rasch zu, bei gewöhnlicher Temperatur wird schon durch 4 Mol. Nitrit das gesamte Chlor gefällt.

7. Mit Silberlactat.

Tabelle 7.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat durch steigende Mengen Silberlactat ohne Säure bei 0°; Gesamtvolumen 30 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$CrCl_3.6H_2O$ g	$AgC_3H_5O_3$ berechnet f. Atome Chlor	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1070	3	0.1684	38.92	0.0034	0.79	39.71
0.1022	4	0.1646	39.82	0	0	39.82
0.1088	6	0.1756	39.91	0	0	39.91

Durch 3 Mol. Silberlactat wird beinahe das gesamte Chlor sogleich gefällt, bei 4 Mol. ist dies der Fall. Silberlactat verhält sich dem Acetat (s. das folgende) sehr ähnlich.

8. Mit Silberacetat.

Tabelle 8.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit Silberacetat ohne Säure bei 0° und Zimmertemperatur; Gesamtflüssigkeit 50 ccm; nach Zusatz des Silberacetats wird sofort abfiltriert.

$CrCl_3.6\,H_2O$ g	Temperatur in °	Silberacetat ber. für Atome Cl	Sofort gefällt AgCl g	Sofort gefällt Cl %	Im Filtrat abgeschied. AgCl g
0.2082	0	3	0.3350	39.79	0
0.2142	17—20	3	0.3446	39.78	0

Das Silberacetat ist das einzige von mir beobachtete Silbersalz, welches bei 0° (und bei gewöhnlicher Temperatur) in für 3 Atome Chlor berechneter Menge das gesamte Chlor des grünen Chromchloridhydrats sogleich fällt.

Von den untersuchten Silbersalzen fällt somit, wenn keine Säure zugesetzt wird, das Acetat in für 3 Atome Chlor berechneter Menge sogleich das gesamte Chlor des Chromchloridhydrats, das Lactat, das Nitrit, das Sulfat tun dies, wenn sie in einigem Überschufs zugesetzt werden. Dagegen fällen das Nitrat, das Chlorat und das Perchlorat auch in sehr grofsem Überschufs das gesamte Chlor nicht vollständig. Am wenigsten fällt das Perchlorat, nämlich etwa $^2/_3$ des vorhandenen Chlors, die anderen fällen mehr. Eigentümlich ist die Erscheinung, dafs beim Perchlorat durch Steigerung dieses die Menge des sogleich gefällten Chlorsilbers sich vermindert; bei den anderen ist dies erst bei sehr stark vermehrtem Zusatz des Silbersalzes der Fall.

Im allgemeinen fällen hiernach die Silbersalze schwacher Säuren, wie Essigsäure, Milchsäure, salpetrige Säure, sowie das Silbersalz der ziemlich starken Schwefelsäure, in genügendem Überschufs das Chlor des grünen Chromchloridhydrats vollständig, während die Silbersalze der starken Säuren nur einen Teil des Chlors fällen.

B. Fällungen bei Gegenwart der Säure des betr. Silbersalzes.

Bei den im obigen beschriebenen Versuchen hat sich gezeigt, dafs die Menge des sogleich gefällten Chlors einerseits von der

Natur des Silbersalzes, andererseits von dessen Menge abhängig ist. Des weiteren fand ich, dafs sie ganz besonders auch von der Menge der zugesetzten Säure bestimmt wird. Es sind also zwei Momente, von denen es abhängt, wie viel Chlor man bei der ersten Fällung erhält, nämlich erstens die Menge des Silbersalzes, und zweitens diejenige der Säure. Die folgenden Versuche wurden daher so angestellt, dafs einmal bei gleichbleibender Anzahl der Moleküle des Silbersalzes die Säure gesteigert wurde, sodann bei gleichbleibender Säuremenge das Silbersalz vermehrt wurde.

9. Mit Silbernitrat unter Zusatz von Salpetersäure.

Tabelle 9 a.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silbernitrat unter Zusatz steigender Mengen Salpetersäure. Temperatur 0°, Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sogleich filtriert.

$CrCl_3.6H_2O$ g	HNO_3 Mol. auf 1 Mol. $CrCl_3.6H_2O$	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.2134	0	0.2724	31.56	0.0724	8 39	39.95
0.2104	0.04	0.2562	30.11	0.0844	9.91	40.02
0.2100	0.08	0.2390	28.14	0.1004	11.82	39.96
0.2038	0.13	0.2216	26.89	0 1074	13.03	39.92
0.1990	0.17	0.1964	24.40	0.1242	15.43	39.83
0.2130	0.24	0.2010	23.33	0.1424	16.53	39.86
0.2124	0.3	0.1752	20.40	0.1674	19.49	39.89
0.2106	0.4	0.1568	18.41	0.1842	21.62	40.03
0.2076	0.8	0.1436	17.10	0.1910	22.75	39.85
0.2158	1.6	0.1368	15.67	0.2126	24.36	40.03
0.2056	2.5	0.1230	14.80	0.2094	25.18	39.98
0.1964	3.5	0.1142	14.38	0.2032	25.58	39.96
0.2004	4.3	0.1170	14.43	0.2072	25.56	39.99
0.2112	5.7	0.1212	14.19	0.2200	25.75	39.94
0.2060	10.4	0.1172	14.07	0.2162	25.95	40.02
0.2070	15.7	0.1172	14.00	0.2172	25.94	39.94
0.2006	24.4	0.1162	14.32	0.2074	25.57	39.89
0.2174	37.5	0.1262	14.35	0.2244	25.52	39.87
0.2005	57	0.1186	14 63	0.2050	25.28	39.91
0.2080	79	0.1230	14.62	0.2144	25.49	40.11
0.2148	114	0.1302	14.99	0.2140	24.64	39.63
0.2076	157	0.1292	15.39	0.2048	24.39	39.78
0.2042	239	0.1296	15.69	0.2000	24.22	39.91
0.1994	313	0.1406	17.44	0.1814	22.49	39.93
0.2040	408	0.1490	18.06	0.1812	21.96	40.02
0.2054	507	0.1723	20.74	0.1593	19.18	39.92
0.2068	604	0.1912	22.86	0.1434	17.15	40.01
0.2170	877	0.3214	36.62	0.0302	3.44	40.06

Man sieht, wie grofs der Einflufs der Säure ist: Schon etwa $^1/_8$ Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Chromchloridhydrat hat die Folge, dafs nur $^2/_3$ (26.6 %) des vorhandenen Chlors gefällt werden, und bei fernerer Steigerung der Säure sinkt die Menge des gefällten Chlors rasch auf etwa $^1/_3$ (13.3 %), welcher Wert bei etwa 6 Mol. Salpetersäure erreicht wird. Vermehrt man die Salpetersäure noch mehr, so geht zunächst das Chlor nicht weiter herunter, sondern man findet noch bei etwa 50 Mol. gleich viel, dann aber steigt das Chlor wieder langsam; indessen fallen selbst bei 600 Mol. erst etwa $^3/_5$ des gesamten Chlors heraus. Bei Zusatz von noch mehr Salpetersäure wirkt diese auf die Salzsäure schwach zersetzend ein, der letzte Wert der Tabelle ist daher etwas unsicher.

Werner und Gubser[1] fügten auf etwa 0.4 g Chromchloridhydrat 15 Tropfen konzentrierter Salpetersäure hinzu und fällten mit 1 g Silbernitrat; die konzentrierte Salpetersäure zu 68 % gerechnet und 15 Tropfen als 1 g, ergibt auf 1 Mol. Chromchlorid etwa 3.9 Mol. Silbernitrat und etwa 7 Mol. Salpetersäure. Sie finden bei möglichst raschem Filtrieren in 4 Versuchen 15.3—15.6 % Chlor. Da aber die Berechnung der Salpetersäure etwas willkürlich ist, lassen sich diese Werte nicht direkt mit den meinigen vergleichen (ich erhielt bei 7 Mol. Salpetersäure rund 14.0 % Chlor). Dagegen stimmen die von Werner und Gubser beim Titrieren unter denselben Bedingungen erhaltenen Werte mit den meinigen überein.

Die Werte der folgenden Tabelle erhielt ich unter denselben Bedingungen wie die der vorhergehenden, nur mit dem Unterschied, dafs bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet wurde.

Tabelle 9 b.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silbernitrat unter Zusatz steigender Mengen Salpetersäure. Zimmertemperatur. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$CrCl_3.6H_2O$ g	HNO_3 in Mol. auf 1 Mol. $CrCl_3.6H_2O$	Sofort gefällt		Im Filtrat ausgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.2128	0	0.2798	32 51	0.0652	7.57	40.08
0.1996	0.04	0.2470	30.60	0.0764	9.46	40.06
0.2154	0.07	0.2568	29.48	0.0918	10.54	40.02
0.2092	0.12	0.2462	29.10	0.0926	10.94	40.04
0.2146	0.16	0.2296	26.45	0.1174	13.52	39.97

[1] l. c. S. 1599.

Tabelle 9 b. (Fortsetzung.)

$CrCl_3.6H_2O$ g	HNO_3 in Mol. auf 1 Mol. $CrCl_3.6H_2O$	Sofort gefällt		Im Filtrat ausgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.2090	0.25	0.2222	26.29	0.1158	13.70	39.99
0.2090	0.33	0.2024	23.95	0.1348	15.95	39.90
0.2014	0.42	0.1776	21.80	0.1476	18.12	39.92
0.2142	0.8	0.1644	18.98	0.1818	20.98	39.96
0.1992	1.7	0.1316	16.34	0.1904	23.63	39.97
0.2100	2.4	0.1316	15.50	0.2068	24.35	39.85
0.1996	3.4	0 1216	15.06	0.1994	24.70	39.76
0.2186	3.9	0.1298	14.68	0.2230	25.22	39.90
0.2036	5.9	0.1196	14.53	0.2092	25.40	39.93
0.2176	7.1	0.1272	14.45	0.2246	25.52	39.97
0.2106	10.2	0.1204	14.14	0.2198	25.81	39.95
0.2104	15.5	0.1226	14.41	0.2174	25.55	39.96
0.2092	23.4	0.1228	14.51	0.2162	25.55	40.06
0.2026	40.2	0.1210	14.77	0.2070	25.26	40.03
0.1930	59	0.1146	14.68	0.1974	25.29	39.97
0.1892	86.1	0.1152	15.05	0.1906	24.91	39.96
0.2088	117	0.1286	15.23	0.2084	24.68	39.91
0.1980	165	0.1252	15.63	0.1956	24.42	40.05
0.2120	231	0.1372	16.00	0.2054	23.96	39.96
0.1972	317	0.1610	20.19	0.1584	19 86	40.05
0.2072	402	0.1774	21.17	0.1564	18.66	39.83
0.2000	520	0.1812	22.40	0.1424	17.60	40.00
0.2156	579	0.2000	22.94	0.1492	17.11	40.05
0.1950	976	0.2912	36.93	0.0240	3.04	39.97

Wiederum drückt die Säure die Menge des sogleich gefällten Chlors stark herab. Nur werden dieselben Chlorwerte erst bei Zusatz von etwas mehr Salpetersäure erreicht, als bei 0°. $^2/_3$ des vorhandenen Chlors fallen bei Gegenwart von etwa $^1/_6$ Mol. Salpetersäure (bei 0° von $^1/_8$ Mol.), $^1/_3$ fällt bei 10 Mol. (bei 0° bei 6 Mol.), sodann steigt bei Steigerung der Säure das gefällte Chlor etwas rascher als bei 0°, erreicht aber auch bei 579 Mol. noch nicht $^2/_3$.

Werner und Gubser fanden bei einem Versuch bei gewöhnlicher Temperatur, der aber sonst wie der oben zitierte ausgeführt wurde (0.4 g $CrCl_3.6H_2O$, 1.0 g $AgNO_3$, 15 Tropfen konzentrierte NO_3H = etwa 0.7 g HNO_3) 24.67 % Chlor. Bei ähnlichen Mengenverhältnissen von Chromchlorid, Silbernitrat und Salpetersäure erhielt ich das folgende Resultat:

$CrCl_3.6H_2O$ g	$AgNO_3$ g	HNO_3 g	AgCl sogleich gefällt	AgCl aus d. Filtrat abgeschieden	% Cl im Ganzen
0.2030	0.5	0.28	0.1216 g = 14.8 % Cl	0.2074 g = 25.3 % Cl	40.1
0.2018	0.5	0.51	0.1146 g = 14.0 % Cl	0.2116 g = 25.9 % Cl	39.9

Gesamtflüssigkeit 30 ccm.

Statt der von Werner annähernd gefundenen $^2/_3$ fand ich somit nur $^1/_3$ des Chlors. Auch aus der Tabelle 9 b ist ersichtlich, dafs bei diesem Mengenverhältnis 14—15 % Chlor erhalten werden. Die von Werner und Gubser beobachteten $^2/_3$ erhielt ich bei Gegenwart von viel weniger Salpetersäure, nämlich 0.16 bis 0.33 Mol., statt der von Werner und Gubser verwendeten 7 (s. o. Tabelle 9 b). Auch folgende Versuche bestätigen dies, bei denen, wie von Werner und Gubser, etwa 4 Mol. Silbernitrat verwendet wurden, statt 3 wie in der Tabelle:

$CrCl_3.6H_2O$ g	$AgNO_3$ g	HNO_3 g	AgCl sogleich gefällt	AgCl aus d. Filtrat abgeschieden	% Cl im Ganzen
0.2114	0.5	0.01	0.2408 g = 28.2 % Cl	0.1024 g = 12.0 % Cl	40.2
0.1900	0.5	0.02	0.1736 g = 22.5 % Cl	0.1344 g = 17.5 % Cl	40.0

Gesamtflüssigkeit 30 ccm.

Peligot und später Jörgensen fanden wie oben erwähnt (S. 9), dafs durch Silbernitrat $^2/_3$ des Chlors gefällt werden. Sie haben bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet. Ob sie den üblichen Salpetersäurezusatz gemacht haben geben sie nicht an, ich halte es aber nach den Ergebnissen meiner Versuche für wahrscheinlich, da ich mit Silbernitrat allein stets mehr als $^2/_3$ erhalten habe (siehe Tabelle 1 a, S. 12). Peligot sagt, dafs er das Verfahren der Chlorbestimmung von Pelouze, nach welchem mit einer Lösung einer bestimmten Menge Silber in Salpetersäure titriert wird, angewendet habe. Hiernach ist es möglich, dafs der zur Lösung des Silbers benützte Überschufs von Salpetersäure nicht völlig vertrieben worden war, dafs die Lösung also schwach salpetersauer war. Das würde dann mit meinen Versuchen übereinstimmen, nach welchen $^2/_3$ des Chlors gefällt werden, wenn die Lösung auf 1 Mol. Chromchlorid 0.16—0.25 Mol. Salpetersäure enthält.

Jörgensen macht keine Angaben über die Art der Fällung.

Die in der folgenden Tabelle 9 c angegebenen Versuche zeigen

den Einfluſs vermehrten Silbernitrats bei gleichbleibender Säuremenge; von dieser setzte ich 6 Mol. zu, bei welcher Menge nach den Versuchen der Tabelle 9 a $^1/_3$ des vorhandenen Chlors gefällt wird.

Tabelle 9 c.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat durch steigende Mengen Silbernitrat unter Zusatz von 6 Mol. Salpetersäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 25 ccm auf 0.1 Chromchloridhydrat. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$CrCl_3.6H_2O$ g	$AgNO_3$ berechnet für Atome Chlor	Sofort gefällt		Im Filtrat ausgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1000	3	0.0567	14.02	0.1046	25.86	39.88
0.1036	6	0.0594	14.18	0.1076	25.68	39.86
0.1046	12	0.0600	14.19	0.1078	25.48	39.67
0.1016	24	0.0598	14.55	0.1042	25.36	39.91
0.1005	36	0.0596	14.67	0.1020	25.09	39.76
0.1106	48	0 0734	16.41	0.1062	23.74	40.15

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daſs erst bei groſser Steigerung des Silbernitrats die Menge des sogleich gefällten Chlors deutlich zunimmt, sie beträgt bei 48 Mol. 16.4 %. Indessen kann diese Wirkung des gesteigerten Silbernitrats, mehr Chlor zu fällen, durch Zusatz von mehr Salpetersäure wieder aufgehoben werden, man erreicht mit anderen Worten bei Fällungen mit mehr Silbernitrat das Minimum des gefällten Chlors erst bei Zusatz von mehr Salpetersäure. Bei den in der folgenden Tabelle geschilderten Versuchen wurde mit 9 Mol. Silbernitrat gefällt.

(S. Tabelle 9 d, S. 24.)

Vergleicht man diese Werte mit denen der Tabelle 9 a (S. 19), so sieht man, daſs bei derselben Menge Salpetersäure zunächst immer mehr Chlor erhalten wird. Aber bei etwa 12 Mol. ist $^1/_3$ erreicht, (bei 3 Mol. Silbernitrat: 6 Mol. Salpetersäure); von etwa 100 Mol. Salpetersäure an vergröſsert sich dann die Menge des gefällten Chlors wieder, aber zunächst langsamer als bei den Fällungen mit 3 Mol. Silbernitrat. Um dies anschaulich zu machen habe ich in der Tabelle 9 d in der letzten Spalte diejenigen Mengen Chlor zusammengestellt, welche bei Fällungen mit 3 Mol. Silbernitrat bei Gegenwart derselben Mengen Salpetersäure erhalten werden (die Werte sind aus der Tabelle 9 a berechnet).

Tabelle 9 d.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 9 Atome Chlor berechnetem Silbernitrat unter Zusatz steigender Mengen Salpetersäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 25 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$CrCl_3 \cdot 6H_2O$ g	HNO_3 in Mol.	Sofort gefällt		Im Filtrat ausgeschieden		Gesamtchlor in %	% Cl sofort gefällt durch 3 Mol. $AgNO_3$
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %		
0.1088	0	0.1600	36.36	0.0160	3.63	39.99	31.56
0.1036	0.16	0.1232	29.40	0.0436	10.41	39.81	25.0
0.1006	0.68	0.0773	19.00	0.0844	20.75	39.75	17.5
0.1092	1.18	0.0764	17.30	0.1000	22.64	39.94	16.4
0.1054	4.8	0.0616	14.45	0.1084	25.43	39.88	14.3
0.1030	12.5	0.0588	14.11	0.1072	25.73	39.84	14.0
0.1014	25.3	0.0570	13.90	0.1062	25.90	39.80	14.3
0.1016	49.2	0.0578	14.07	0.1058	25.75	39.82	14.5
0.1006	124	0.0594	14.60	0.1030	25.32	39.92	15.1
0.1072	194	0.0646	14.90	0.1076	24.82	39.72	15.5
0.1050	278	0.0658	15.49	0.1028	24.21	39.70	16.6
0.1058	354	0.0664	15.52	0.1040	24.30	39.82	17.7
0.1036	504	0.0818	19.52	0.0854	20.38	39.90	20.7
0.1058	590	0.1162	27.16	0.0540	12.62	39.78	22.5
0.1054	988	0.1455	34.13	0.0234	5.49	39.92	—

Dafs die Verdünnung der Lösungen keinen Einflufs auf die gefällten Chlorsilbermengen hat, zeigen die folgenden Versuche.

Tabelle 9 e.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silbernitrat unter Zusatz von je 6 Mol. Salpetersäure bei steigendem Volumen der Gesamtflüssigkeit. Temperatur 0°. Die erste Fällung wurde sofort abfiltriert.

$CrCl_3 \cdot 6H_2O$ g	Gesamtflüssigkeitsvolumen in ccm	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.2038	25	0.1154	14.00	0.2128	25.82	39.82
0.2000	50	0.1134	14.02	0.2092	25.86	39.88
0.2052	100	0.1170	14.10	0.2134	25.71	39.81
0.2034	200	0.1156	14.05	0.2114	25.70	39.75
0.2080	250	0.1168	13.90	0.2186	25.99	39.89

Schliefslich seien noch die folgenden Versuche angeführt, bei denen erst nach Verlauf einiger Zeit abfiltriert wurde.

Tabelle 9 f.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silbernitrat unter Zusatz von je 3 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol Chromchlorid. Das gefällte Chlorsilber wird erst nach einiger Zeit abfiltriert. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm.

$CrCl_3.6H_2O$ g	Zeit des Stehenlassens vor dem Abfiltrieren	Erste Fällung		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1964	sofort abfiltr.	0.1142	14.38	0.2032	25.58	39.96
0.2048	2 Min.	0.1216	14.68	0.2086	25.18	39.86
0.2016	5 „	0.1220	14.96	0.2034	24.95	39.91
0.2072	10 „	0.1296	15.47	0.2048	24.44	39.91
0.2058	15 „	0.1336	16.05	0.1990	23.91	39.96
0.2062	20 „	0.1364	16.36	0.1970	23.62	39.98
0.2014	30 „	0.1386	17.02	0.1870	22.96	39.98

Wie man sieht, steigt die Menge des gefällten Chlorsilbers langsam mit der Zeit, aber selbst wenn man erst nach 10 Minuten filtriert, findet man nur 1.1 % Chlor mehr, nach 30 Minuten 2.6 % mehr, als wenn man sogleich filtriert.

10. Mit Silbersulfat unter Zusatz von Schwefelsäure.

Auch hier zeigt sich, wie aus der folgenden Tabelle 10 hervorgeht, deutlich die Wirkung des Säurezusatzes.

Tabelle 10.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silbersulfat unter Zusatz steigender Mengen Schwefelsäure bei 0° und 60 ccm Gesamtvolumen. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$CrCl_3.6H_2O$ g	H_2SO_4 in Mol. auf je 1 Mol. $CrCl_3.6H_2O$	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1052	0	0.1572	36.95	0.0132	3.10	40.05
0.1026	0.14	0.1194	28.77	0.0462	11.13	39.90
0.1120	0.27	0.1206	26.62	0.0600	13.25	39.87
0.1062	0.54	0.0914	21.28	0.0798	18.58	39.86
0.1014	1.1	0.0780	19.02	0.0852	20.78	39.80
0.1102	2.1	0.0776	17.41	0.1002	22.48	39.89
0.1012	8.6	0.0700	17.10	0.0938	22.92	40.02
0.1074	16.2	0.0674	15.52	0.1064	24.49	40.01

Tabelle 10 (Fortsetzung).

$CrCl_3.6H_2O$ g	H_2SO_4 in Mol. auf je 1 Mol. $CrCl_3.6H_2O$	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1056	33.1	0.0652	15.27	0.1052	24.63	39.90
0.1056	66.1	0.0646	15.13	0.1062	24.87	40.00
0.1030	136	0.0636	15.27	0.1032	24.77	40.04
0.1070	261	0.0726	16.78	0.1006	23.25	40.03
0.1040	403	0.0718	17.07	0.0962	22.87	39.94
0.1018	549	0.0790	19.19	0.0852	20.69	39.88
0.1082	986	0.1292	29.52	0.0462	10.56	40.08

Während ohne Zusatz von Säure direkt etwa $^{12}/_{13}$ des vorhandenen Chlors ausfallen, hat Zusatz von etwa $^1/_4$ Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Chromchloridhydrat die Folge, dafs nur $^2/_3$ niedergeschlagen werden. Weiterhin nimmt das Chlor bei gesteigerter Schwefelsäure stetig ab, sinkt aber nicht wie bei der Salpetersäure bis auf $^1/_3$ (13.3 %) herab, sondern es bleibt bei etwa 15 % stehen. Diese Menge wird gefällt bei Gegenwart von 16—136 Mol. Schwefelsäure. Vermehrt man die Schwefelsäure noch mehr, so wird wieder mehr gefällt, aber auch bei Zusatz sehr grofser Mengen werden nicht viel mehr als $^2/_3$ des vorhandenen Chlors niedergeschlagen.

11. Mit Silberchlorat unter Zusatz von Chlorsäure.

Tabelle 11.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silberchlorat unter Zusatz steigender Mengen Chlorsäure bei 0° und 50 ccm Gesamtvolumen. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$CrCl_3.6H_2O$ g	$HClO_3$ in Mol. auf 1 Mol. $CrCl_3.6H_2O$	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.2008	0	0.2514	30.95	0.0728	8.96	39.91
0.2024	0.02	0.2344	28.63	0.0926	11.31	39.94
0.2048	0.08	0.1712	20.67	0.1608	19.41	40.08
0.2016	0.2	0.1512	18.55	0.1740	12.34	39.89
0.2034	0.42	0.1332	16.19	0.1942	23.61	39.80
0.2064	0.81	0.1272	15.24	0.2086	24.99	40.23
0.2026	1.45	0.1178	14.38	0.2098	25.60	39.98
0.2082	2	0.1180	14.01	0.2190	26.01	40.02
0.2074	4	0.1156	13.78	0.2198	26.20	39.98

Tabelle 11 (Fortsetzung).

$CrCl_3.6H_2O$ g	$HClO_3$ in Mol. auf je 1 Mol. $CrCl_3.6H_2O$	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.2016	6.2	0.1116	13.69	0.2144	26.30	39.99
0.2032	8.3	0.1120	13.63	0.2160	26.28	39.91
0.2034	10.5	0.1120	13.62	0.2186	26.57	40.19
0.2086	14.1	0.1152	13.66	0.2214	26.24	39.90
0.2052	20.4	0.1140	13.74	0.2202	26.53	40.27[1]
0.2064	40.7	0.1150	13.78	0.2212	26.50	40.28
0.2044	61.6	0.1138	13.77	0.2210	26.73	40.50
0.2068	81.2	0.1150	13.75	0.2240	26.78	40.53
0.2066	102	0.1144	13.69	0.2314	27.69	41.38
0.2098	137	0.1192	14.05	0.2312	27.25	41.30
0.2034	211	0.1178	14.32	0.2232	27.13	41.45
0.2072	242	0.1226	14.63	0.2290	27.33	41.96
0.1920	500	0.1040	13.39	0.2188	28.18	41.57

Der Einfluſs des Chlorsäurezusatzes auf die gefällten Chlorsilbermengen gleicht im allgemeinen jenem der Salpetersäure (Tabelle 9 a, S. 19), nur mit dem Unterschied, daſs dieselbe Chlormenge schon bei Gegenwart von viel weniger Chlorsäure erhalten wird, als von Salpetersäure, und daſs infolgedessen das Minimum von $^1/_3$ rascher erreicht wird: Bei Gegenwart von etwa $^1/_{20}$ Mol. Chlorsäure werden $^2/_3$ gefällt (bei der Salpetersäure von etwa $^1/_8$ Mol.); $^1/_3$ erhält man schon bei Gegenwart von etwa 3 Mol., bei der Salpetersäure von 6. Weiterer Zusatz von Chlorsäure verändert die Menge des niedergeschlagenen Chlors nicht wesentlich, im Gegensatz zur Salpetersäure, bei deren vermehrtem Zusatz das gefällte Chlor sich schon bei 50 Mol. wieder zu heben beginnt und von da an ziemlich stark zunimmt.

(S. Tabelle 12, S. 28.)

12. Mit Silberperchlorat unter Zusatz von Überchlorsäure.

Die Überchlorsäure verhält sich der Chlorsäure sehr ähnlich; bei Zusatz von etwa $^1/_{20}$ Mol. werden $^2/_3$, bei Zusatz von 3 Mol. $^1/_3$ des Chlors gefällt. Auch durch Steigerung der Überchlorsäure bis auf 500 Mol. wird, wie bei der Chlorsäure, nicht mehr Chlor niedergeschlagen. Hiermit in Übereinstimmung, aber im Gegensatz

[1] Das Gesamtchlor ist bei diesem und den folgenden Versuchen aus den in der Tabelle 3 (S. 15) angegebenen Gründen zu hoch.

Tabelle 12.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silberperchlorat unter Zusatz steigender Mengen Überchlorsäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 25 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$CrCl_3.6H_2O$ g	$HClO_4$ in Mol. auf je 1 Mol. $CrCl_3.6H_2O$	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.0988	0	0.1148	28.73	0.0446	11.16	39.89
0.1030	0.05	0.1120	26.89	0.0534	12.82	39.71
0.1000	0.14	0.1068	26.41	0.0534	13.21	39.62
0.1080	0.25	0.1104	25.27	0.0640	14.65	39.92
0.1046	1.3	0.0744	17.59	0.0940	22.22	39.81
0.1092	2.5	0.0622	14.09	0.1132	25.63	39.72
0.1060	13.2	0.0588	13.72	0.1122	26.17	39.89
0.1028	27.1	0.0568	13.66	0.1092	26.27	39.93
0.1080	55	0.0592	13.55	0.1146	26.24	39.79
0.1100	76.2	0.0614	13.80	0.1160	26.08	39.88
0.1086	103	0.0624	14.21	0.1122	25.55	39.76
0.1084	136	0.0592	13.50	0.1148	26.19	39.69
0.1054	159	0.0592	13.89	0.1108	25.99	39.88
0.1070	276	0.0596	13.77	0.1140	26.34	40.11
0.1100	500	0.0604	13.58	0.1168	26.26	39.84

zum Verhalten der andern Silbersalze, hatte sich bei den Versuchen mit Silberperchlorat allein (s. Tabelle 4, S. 15) gezeigt, dafs Steigerung desselben keine Vermehrung des gefällten Chlors zur Folge hatte, eher eine Verminderung.

13. Mit Silberpermanganat unter Zusatz von Übermangansäure.

Tabelle 13.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silberpermanganat unter Zusatz steigender Mengen Übermangansäure.[1] Temperatur 0°. Gesamtvolumen 100 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$CrCl_3.6H_2O$ g	$HMnO_4$ in Mol. auf je 1 Mol. $CrCl_3.6H_2O$	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1334	0	0.1566	29.03	0.0600	11.12	40.15
0.1208	3	0.0712	14.57	0.1244	25.46	40.03
0.1186	6	0.0682	14.22	0.1246	25.98	40.20
0.0852	12	0.0470	13.64	0.0920	26.70	40.34
0.1048	24	0.0600	14.16	0.1094	25.81	39.97
0.0976	36	0.0570	14.44	0.1022	25.89	40.33

[1] Aus $Ba(MnO_4)_2$ mittels verdünnter Schwefelsäure in berechneter Menge bei 0° dargestellt. Das $Ba(MnO_4)_2$ wurde durch Umsetzung von $AgMnO_4$ mit $BaCl_2$ erhalten.

Auch diese Säure drückt die Menge des sogleich gefällten Chlors stark herunter, man erreicht wie bei der Salpetersäure mit 6 Mol., dafs nur $^1/_3$ des Chlors herausfällt. Steigerung der Übermangansäure bis auf 36 Mol. bewirkt keine Änderung.

14. Mit Silberlactat unter Zusatz von Milchsäure.

Tabelle 14.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silberlactat unter Zusatz steigender Mengen Milchsäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$CrCl_3$ $6H_2O$ g	Milchsäure in Mol. auf 1 Mol. $CrCl_3.6H_2O$	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1070	0	0.1684	38.92	0.0034	0.79	39.71
0.1126	1	0.1442	31.66	0.0368	8.08	39.74
0.1034	3	0.1240	29.65	0.0426	10.19	39.84
0.1042	15.1	0.1066	25.30	0.0612	14.52	39.82
0.1040	30.2	0.0992	23.59	0.0680	16.17	39.76
0.1062	44.6	0.0758	17.65	0.0946	22.03	39.68
0.1078	58.5	0.0688	15.78	0.1052	24.13	39.91
0.1080	93	0.0676	15.48	0.1068	24.45	39.93
0.1032	101	0.0634	15.19	0.1036	24.82	40.01
0.1028	126	0.0646	15.54	0.1018	24.49	40.03
0.1084	168	0.0690	15.74	0.1064	24.27	40.01
0.1036	251	0.0692	16.52	0.0978	23.34	39.86
0.1090	357	0.0802	18.19	0.0950	21.55	39.74
0.1068	486	0.0894	20.70	0.0830	19.21	39.91

Auch durch Zusatz dieser Säure wird die Menge des sogleich gefällten Chlors vermindert, aber man braucht von ihr weit gröfsere Mengen, um dasselbe Chlor zu erhalten, als von den bisher behandelten Säuren. Von diesen letzteren war es die Schwefelsäure, von der am meisten zugesetzt werden mufste, um dieselbe Wirkung zu erzielen wie bei den anderen. Um $^2/_3$ des vorhandenen Chlors zu fällen, mufs man etwa 9 Mol. Milchsäure auf 1 Mol. Chromchloridhydrat zusetzen (bei der Schwefelsäure etwa $^1/_4$ Mol.). Fährt man mit der Steigerung des Milchsäurezusatzes fort, so kommt man bei etwa 100 Mol. auf ein Minimum von 15.2%; bei der Schwefelsäure hatte ich dasselbe Minimum erreicht, aber schon bei Zusatz von 16 Mol. Bei Vermehrung der Milchsäure erhält man wieder mehr Chlor, ähnlich wie bei der Schwefelsäure.

15. Mit Silberacetat unter Zusatz von Essigsäure.

Tabelle 15 a.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silberacetat unter Zusatz steigender Mengen Essigsäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Die erste Fällung wurde sofort abfiltriert.

$CrCl_3.6H_2O$ g	Essigsäure in Mol. auf je 1 Mol. $CrCl_3.6H_2O$	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.2082	0	0.3350	39.79	0	0	39.79
0.2108	1	0.3422	40.14	0	0	40.14
0.2088	3	0.3370	39.91	0	0	39.91
0.2052	5	0.3228	38.89	0.0106	1.27	40.16
0.2194	7.1	0.3394	38.25	0.0156	1.76	40.01
0.2100	33.2	0.2564	30.19	0.0810	9.54	39.73
0.2092	111	0.2390	28.25	0.0992	11.72	39.97
0.2076	449	0.2258	26.89	0.1090	12.98	39.87
0.2088	670	0.2698	31.95	0.0662	7.84	39.79
0.2098	1111	0.2888	34.04	0.0484	5.70	39.74

Die Fähigkeit der Essigsäure, die Menge des gefällten Chlors zu vermindern, ist, wie aus der vorstehenden Tabelle zu entnehmen, noch wesentlich kleiner als die der Milchsäure. Diese Wirkung der Säuren hängt daher mit ihrer Stärke zusammen. Auch durch sehr vermehrten Zusatz von Essigsäure kommt man nicht unter $^2/_3$ des Chlors herunter und dies wird erst erreicht bei etwa 400—500 Mol. (bei der Milchsäure durch 9 Mol.). Steigert man die Essigsäure noch mehr, so wird wieder mehr gefällt.

Eine bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführte Versuchsreihe ergab die in der folgenden Tabelle 15b enthaltenen Resultate.

Das niedrigste Chlor wurde wie bei den Versuchen bei 0° bei 400—500 Mol. Essigsäure gefunden, aber es waren etwa $30\,\%$, während bei 0° nur etwa $27\,\%$ ($= {}^2/_3$) niedergeschlagen worden waren. Auch sehr grofse Steigerung der Essigsäure vermehrt die Menge des gefällten Chlors nur wenig.

Zusatz geringerer Mengen Essigsäure (bis zu 3 Mol.), ist ohne Einflufs. Es wird dabei wie ohne einen solchen (Tabelle 8, S. 18) sogleich das gesamte Chlor gefällt, (s. hierüber unten S. 31).

Fafst man die bei den untersuchten Säuren erhaltenen Resultate zusammen, so zeigt sich zunächst, dafs die starken Säuren

Tabelle 15 b.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silberacetat unter Zusatz steigender Menge Essigsäure bei Zimmertemperatur und 50 ccm Gesamtvolumen. Die erste Fällung wurde sofort abfiltriert.

$CrCl_3.6H_2O$ g	Essigsäure in Mol. auf je 1 Mol. $CrCl_3.6H_2O$	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.2142	0	0.3446	39.78	0	0	39.78
0.2132	0.12	0.3450	40.01	0	0	40.01
0.2106	0.27	0.3402	39.94	0	0	39.94
0.2104	0.36	0.3406	40.03	0	0	40.03
0.2056	0.76	0.3312	39.83	0	0	39.83
0.2084	1.5	0.3370	39.98	0	0	39.98
0.2006	2.3	0.3236	39.89	0	0	39.89
0.2130	7.3	0.3350	38.89	0 0102	1.18	40.07
0.2108	31.6	0.2946	34.56	0.0458	5.37	39.93
0.1976	67.4	0.2602	32.56	0.0598	7.48	40.04
0.2034	109	0.2522	30.66	0.0772	9.38	40.04
0.2138	175	0.2680	30.99	0.0778	8.99	39.98
0.2082	450	0.2528	30.02	0.0848	10.07	40.09
0.2118	665	0.2748	32.08	0 0688	8.03	40.11
0.2144	1092	0 2628	30.31	0.0840	9.68	39.99

Salpetersäure, Chlorsäure, Überchlorsäure, Übermangansäure die Menge des niedergeschlagenen Chlors am weitesten herunterdrängen, nämlich bis auf $^1/_3$ des Gesamtchlors (13.3 %); die etwas weniger starke Schwefelsäure und die Milchsäure reduzieren das Chlor nur bis auf etwa 15 % und bei der schwachen Essigsäure geht die Menge des gefällten Chlors nicht unter $^2/_3$ (26.6 %) herab. Hiernach erscheint die Wirkung der Säuren im wesentlichen als eine solche ihrer Wasserstoffionen; damit steht in Übereinstimmung, dafs Essigsäure, in geringer Menge zugesetzt, ohne Einflufs ist (Tabelle 15 b oben), da die Konzentration ihrer Wasserstoffionen durch die Gegenwart des Silberacetats vermindert wird. Wäre es aber eine reine Wirkung der Wasserstoffionen, dann müfsten die in der angewandten Konzentration (bis zum Minimum von 13.3 % Chlor) beinahe völlig dissoziierten starken Säuren Salpetersäure, Chlorsäure, Überchlorsäure, in derselben Molekülzahl zugesetzt, die Fällung derselben Chlorsilbermenge zur Folge haben. Dies ist aber nur annähernd der Fall, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Mol. Säure auf 1 Mol. $CrCl_3.6H_2O$	% Cl gefällt bei Gegenwart von: NO_3H	ClO_3H	ClO_4H
0	31.6	30.9	28.7
0.05	29.6	24.6	26.9
0.08	28.1	20.7	26.7
0.14	26.3	19.6	26.4
0.25	23.0	18.0	25.3
0.81	17.1	15.2	21.2
1.3	16.2	14.5	17.6
2.5	14.8	14.0	14.1
3.5	14.4	13.8	14.0
6.0	14.1	13.7	13.8
13.0	14.0	13.7	13.7

Hier kommt aber in Betracht, dafs die bestreffenden Silbersalze allein ohne Säuren verschiedene Mengen Chlor niederschlagen, nämlich Silbernitrat (3 Mol.) 31.6%, Silberchlorat 30.9%, Silberperchlorat 28.7%, (Tabelle 1a, 3 u. 4, S. 12 ff.); aber auch wenn man dies berücksichtigt ist die Wirkung gleicher Mol. der drei Säuren eine verschiedene.

Es ist somit neben der Stärke der Säure von dem Anion derselben abhängig, wieviel Chlor man erhält. Im grünen Chromchloridhydrat liegt ein Chlorid vor, gegen welches die einzelnen Silbersalze, besonders bei Gegenwart ihrer Säuren, sich verschieden verhalten, während sonst die Metallchloride mit allen Silbersalzen in gleicher Weise reagieren, da es lediglich auf das Silberion ankommt. Das grüne Chromchloridhydrat ist meines Wissens bis jetzt das erste Chlorid, von dem gefunden wurde, dafs es ein Reagens nicht allein auf das Silberion, sondern bei quantitativer Untersuchung auch auf das Anion des betr. Silbersalzes ist.

Bekanntlich hat Recoura[1] ein dem grünen Chromchloridhydrat isomeres grauviolettes Salz dargestellt, in welchem nach den Beobachtungen von Werner und Gubser durch Silbernitrat sogleich das gesamte Chlor gefällt wird. Wie ich konstatiert habe, ist dies bei diesem Chlorid der Fall, ob man Salpetersäure zusetzt oder nicht (siehe S. 41). Dafs das grüne Chlorid in verdünnter wässeriger Lösung in das Violette übergeht, hat Recoura auf thermochemischem und kolorimetrischem Wege, Werner durch Verfolgung der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit nachgewiesen. Dafs aber andererseits die Gegenwart von Salzsäure die Umwandlung des

[1] l. c. S. 34.

grünen in das violette Chlorid verhindert, oder wohl richtiger, dafs, je nach ihrer Menge die Bildung einer mehr oder weniger kleinen Menge violetten Chlorids möglich ist, haben Godefroy[1] und Recoura[2] gefunden; so erhält man nach Recoura beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die wässerige, erhitzte und wieder erkaltete, Lösung des grünen Chlorids eine Abscheidung des violetten,[3] beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die salzsaure, erwärmte und wieder erkaltete, Lösung des grünen Chlorids eine solche eben des grünen Chlorids. Damit steht die von mir beobachtete, oben geschilderte, Wirkung der Säuren im Einklang; diese verlangsamen je nach ihrer Menge mehr oder weniger den Übergang des grünen Chlorids in das violette, und daher rührt es, dafs Silbersalze bei Zusatz von Säuren weniger Chlor fällen als ohne diesen. Es seien hier einige Versuche angeführt, bei welchen die Lösungen des Chlorids teils sogleich bei der Bereitung, teils erst vor der Fällung mit Salpetersäure versetzt wurden; vor der Fälllung blieben die Lösungen längere Zeit stehen. Die Menge der Salpetersäure betrug etwa 6 Mol., die des Silbernitrats etwa 4 auf 1 Mol. Chromchloridhydrat (etwa 0.2 g $CrCl_3.6H_2O$, 0.5 g $AgNO_3$, 0.3 g NO_3H).

Tabelle 16 a.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat. Die Lösungen des Chlorids wurden mit der Salpetersäure versetzt und vor der Fällung bestimmte Zeit stehen gelassen. Gesamtvolumen 30 ccm. Die erste Fällung wurde sofort abfiltriert.

$CrCl_3.6H_2O$ g	Temperat. °	Zeit des Stehens d. Lösg. vor d. Fällung	Erste Fällung		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
			AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.2130	0	3 Stunden	0.1236	14.35	0.2204	25.58	39.93
0.2076	0	48 „	0.1424	16.96	0.1932	23.01	39.97
0.1990	17	48 „	0.2324	28.88	0.0886	11.01	39.89
0.1966	17	50 Tage	0.2492	31.34	0.0686	8.62	39.96

Wie man sieht, konserviert die Säure das grüne Chlorid in der Lösung 3 Stunden lang fast unverändert, es wird noch etwa $^1/_3$ des Chlors gefällt, erst nach 48 Stunden zeigt sich die Umwandlung in das violette Chlorid deutlich, es werden 17 % Chlor niedergeschlagen.

[1] *Compt. rend.* **100** (1885), 105.

[2] l. c. S. 37.

[3] So wird dieses Chlorid auch dargestellt.

Tabelle 16 b.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat. Die Lösungen des Chlorids wurden bestimmte Zeit stehen gelassen und dann mit dem Silbernitrat unter Zusatz der Salpetersäure gefällt. Gesamtvolumen 30 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$CrCl_3 . 6H_2O$ g	Temperat. °	Zeit des Stehens d. Lösg. vor d. Fällung	Erste Fällung		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
			AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1990	0	3 Stunden	0.1400	17.40	0.1812	22.51	39.91
0.2100	0	48 „	0.2198	25.88	0.1188	13.99	39.87
0.1908	17	48 „	0.2994	38.80	0.0098	1.27	40.07
0.2152	17	50 Tage	0.3444	39.57	0.0022	0.25	39.82

Fügt man dagegen die Säure erst vor der Fällung hinzu, so wird viel mehr gefällt, nach 3 Stunden 17.4%, nach 48 Stunden rund 26%. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Umwandlung eine raschere, wie die beiden letzten Versuche der Tabellen zeigen.

Werner und Gubser erteilen den beiden isomeren Chloriden auf Grund der elektrischen Leitfähigkeit und der durch Silbernitrat gefällten Chlormengen bei Zusatz von Salpetersäure, sowie der Art des Wasserverlustes des grauvioletten Salzes (dieses geht bei vorsichtiger Entwässerung unter Verlust von 2 Mol. Wasser in das grüne $CrCl_3 . 4H_2O$ über) die Formeln:

$$\left(Cr\begin{matrix}Cl_2\\4H_2O\end{matrix}\right)Cl + 2aq \qquad [Cr(H_2O)_6]Cl_3$$

grünes Chlorid, grauviolettes Chlorid.

Man würde erwarten, dafs alle Silbersalze auch ohne Zusatz von Säure im grünen Chlorid $^1/_3$ des Chlors (die dem Chlorion entsprechende Menge) fällen sollten, denn durch Ersatz des Chlorions durch ein anderes Anion (NO_3, ClO_3, ClO_4 etc.) ändert sich am komplexen Kation nichts. In Wirklichkeit fällt jedes Silbersalz eine andere Menge Chlor. Manche wie das Acetat, wenn es in berechneter Menge, das Sulfat und das Lactat, wenn sie in einigem Überschufs hinzugefügt werden, das gesamte Chlor, keines nur $^1/_3$, sondern mindestens $^2/_3$. Dabei fällen gesteigerte Mengen der meisten Silbersalze (nicht des Perchlorats) mehr Chlor. Der Gleichgewichtszustand[1]

[1] Nach den Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit von Werner u. Gubser geht die Umwandlung des grünen in das violette Chlorid in wässeriger Lösung bei 0° langsam vor sich.

zwischen grünem und grauviolettem Chlorid ist unter diesen Umständen sowohl vom Anion des Silbersalzes, als von des letzteren Menge abhängig. Fällt ein Silbersalz sogleich das gesamte Chlor, so ist das Filtrat, wie zu erwarten, grauviolett.

Nur bei Zusatz von starken Säuren in bestimmter Menge findet man bei der Fällung mit Silbersalzen das grüne Chlorid so dissoziiert, dafs nicht mehr als ein Chloratom als Ion fungiert. Auch hier verursacht bei einigen Silbersalzen Steigerung der Säure, dafs mehr Chlor gefällt wird.

Wie sehr die Gegenwart von Wasserstoffionen auf die Erhaltung des grünen Chlorides von Einflufs ist, bewiesen Versuche in alkoholischer Lösung. Lösungen des Chlorids in starkem Alkohol reagieren, wie oben (S. 12) erwähnt, neutral. Fügt man zu ihnen auch bei 0° alkoholisches Silbernitrat, so wird schon bei 6 Mol. davon auf 1 Mol. Chromchloridhydrat das gesamte Chlor sogleich gefällt.

Tabelle 17.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat in alkoholischer Lösung mit steigenden Mengen alkoholischer Silbernitratlösung. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort filtriert.

$CrCl_3.6H_2O$ g	Silbernitrat berechnet für Atome Chlor	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1562	3	0.2400	37.99	0.0120	1.90	39.89
0.1098	6	0.1780	40.08	0	0	40.08

Zusatz von Salpetersäure drückt auch unter diesen Umständen das Chlor herab, aber viel weniger weit als in wässeriger Lösung: 6—12 Mol. Salpetersäure reduzieren die Menge des gefällten Chlors nur bis auf $^3/_4$ des Gesamtchlors, mehr Säure fällt wieder mehr Chlor.

Tabelle 18.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat, gelöst in absolutem Alkohol, mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silbernitrat, ebenfalls in Alkohol gelöst, unter Zusatz steigender Mengen Salpetersäure.[1] Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$CrCl_3.6H_2O$ g	Salpetersäure in Mol. auf 1 Mol. $CrCl_3.6H_2O$	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.0954	3	0.1284	33.28	0.0252	6.53	39.81
0.1594	6	0.1930	29.94	0.0650	10.08	40.02
0.1104	12	0.1368	30.64	0.0416	9.31	39.95
0.1162	24	0.1640	34.89	0.0242	5.14	40.03

[1] 1 ccm = 0.33 g HNO_3.

II. **Grünes Cäsiumchloriddoppelsalz**, $CrCl_3.2CsCl.4H_2O$.

Dieses Salz wurde zuerst von Wells und Boltwood [1] dargestellt.

0.1514 g Substanz: 0.1918 g AgCl. — 0.2468 g Substanz: 0.0340 g Cr_2O_3.

Berechnet für $CrCl_3.2CsCl.4H_2O$:	Gefunden:
Cr = 9.19 %	9.43
Cl = 31.25 „	31.32

Werner und Gubser erhielten durch Silbernitrat bei dem von ihnen beim Chromchloridhydrat angewandten Titrationsverfahren unter Zusatz von Salpetersäure (s. o. S. 20) $^3/_5$ des Chlors (18.75 %) gefällt. Ich fand, dafs auch hier ohne Zusatz von Salpetersäure mehr Chlor gefällt wird, und zwar durch die für 5 Atome Chlor berechnete Menge Silbernitrat $^5/_6$ des Chlors (26.4 %). Beim Chromchloridhydrat wurden $^5/_6$ des Chlors durch die für 3—4 Atome Chlor berechnete Menge Silbernitrat erhalten (s. Tabelle 1 a S. 12).

Fügt man Salpetersäure hinzu, so sinkt die Menge des gefällten Chlors und man erhält bei Zusatz von 6 Mol. Säure auf 1 Mol. Doppelsalz $^3/_5$ des Gesamtchlors, d. h. die den beiden Chloratomen vom Cäsiumchlorid und dem einen Chloratom vom Chromchloridhydrat entsprechende Menge. Sie wird auch noch bei Gegenwart von 100 Mol. Salpetersäure niedergeschlagen. Beim Chromchloridhydrat allein wurde auch durch 6 Mol. Salpetersäure $^1/_3$ des Chlors gefällt (s. Tabelle 9 a S. 19).

Tabelle 19.

Chlorfällungen im grünen Chromchlorid-Cäsiumchlorid $CrCl_3.2CsCl.4H_2O$ mit für 5 Atome Chlor berechnetem Silbernitrat unter Zusatz steigender Mengen Salpetersäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$CrCl_3.2CsCl.4H_2O$ g	Salpetersäure in Mol. auf 1 Mol. Doppelsalz	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1104	0	0.1180	26.43	0.0224	5.01	31.44 [2]
0.1074	3	0.0886	20.40	0.0474	10.91	31.31
0.0984	6	0.0784	19.70	0.0466	11.71	31.41
0.1016	12	0.0780	18.98	0.0516	12.56	31.54
0.1090	50	0.0832	18.87	0.0550	12.48	31.35
0.1068	100	0.0820	18.98	0.0544	12.60	31.58

[1] *Z. anorg. Chem.* **10** (1895), 181. S. auch Werner u. Gubser l. c. S. 1602

[2] Berechnet für 3 Cl: 18.75 %, für 5 Cl: 31.25 %.

Werner und Gubser legen dem Doppelsalz folgende Formel bei:

$$\begin{pmatrix} ClCs \\ CrClCs \\ (H_2O)_4 \end{pmatrix} Cl_3.$$

Da in der wässerigen Lösung des Doppelsalzes das Chromchlorid sich gegen Silbernitrat mit und ohne Zusatz von Salpetersäure so verhält, wie wenn es allein darin vorhanden wäre (entsprechende Mengen Silbernitrat und Salpetersäure fällen dieselben Mengen Chlor im Doppelsalz wie im Chromchlorid), so ist es wahrscheinlich, dafs das Doppelsalz in wässeriger Lösung in seine Komponenten Chromchlorid und Cäsiumchlorid zerfallen ist. Dies wird auch dadurch bestätigt, dafs man aus einer Lösung des Chromchlorids, welcher die für das Doppelsalz berechnete Menge Cäsiumchlorid hinzugefügt worden ist, durch Silbernitrat unter Zusatz von Salpetersäure dieselbe Menge Chlor gefällt erhält, wie aus der Lösung des Doppelsalzes, nämlich $^3/_5$ des Gesamtchlors.

Tabelle 20.

Chlorfällungen in Lösungen, welche grünes Chromchloridhydrat und Cäsiumchlorid in für das grüne Doppelsalz $CrCl_3.2CsCl.4H_2O$ berechneter Menge enthielten durch für 5 Atome Chlor berechnetes Silbernitrat unter Zusatz von Salpetersäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$CrCl_3.6H_2O$ u. CsCl in dem Doppelsalz entsprechenden Mengen	Salpetersäure in Mol.	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1244 $CrCl_3.6H_2O$ 0.1571 CsCl = 0.2647 g Doppelsalz	6	0.2102	19.64	0.1298	12.12	31.76
0.1066 $CrCl_3.6H_2O$ 0.1350 CsCl = 0.2268 g Doppelsalz	12	0.1788	19.50	0.1128	12.30	31.80

Überhaupt ändern anwesende Neutralsalze die Menge des im grünen Chromchloridhydrat fällbaren Chlors nicht; ich habe in dieser Richtung einen Versuch mit Kaliumnitrat gemacht und erhielt bei dessen Zusatz durch Fällung mit 3.9 Mol. $AgNO_3$ auf 1 Mol. $CrCl_3.6H_2O$ 34.5% Cl; aus der Tabelle 1a S. 10 ist er-

sichtlich, dafs durch 4 Mol. $AgNO_3$ 33.9% Cl niedergeschlagen werden.

0.2036 g Chlorid lieferten bei Zusatz von 3.3 g KNO_3
0.2842 g AgCl = 34.5% Cl,
aus dem Filtrat wurden erhalten 0.0444 g AgCl = 5.4% Cl,
39.9% Cl.

III. **Grünes Chrombromidhydrat**, $CrBr_3.6H_2O$.

Ich stellte dieses Bromid nach dem Verfahren von Recoura[1] aus Chromsäure her.

I. 0.3854 g Substanz: 0.0742 g Cr_2O_3. — 0.2872 g Substanz: 0.4042 g AgBr.
II. 0.3802 g Substanz: 0.0734 g Cr_2O_3. — 0.2282 g Substanz: 0.3218 g AgBr.

Berechnet für $CrBr_3.6H_2O$:	Gefunden: I	II
Cr = 13.04	13.18	13.22 %
Br = 59.95	59.89	60.01

Es besteht wie das Chlorid aus sehr gut ausgebildeten, ungleich 6seitigen Täfelchen von denselben optischen Eigenschaften wie jenes (S. 10). Es löst sich in Wasser mit saurer Reaktion, in starkem Alkohol neutral.

Werner und Gubser erhielten bei diesem Salz unter denselben Bedingungen wie beim Chlorid (Titration unter Zusatz von Salpetersäure, S. 20) 56.1% Brom = $^{14}/_{15}$ gefällt, Gesamtbrom berechnet 59.95%.

Sämtliche von mir untersuchten Silbersalze fällen ohne Zusatz von Säure in berechneter Menge auch bei 0° sogleich das gesamte Brom. Das Chlorid verhielt sich, wie oben (S. 12 ff.) beschrieben, ganz anders. In ihm fällen die Silbersalze starker Säuren auch in grofsem Überschufs nie das gesamte Chlor, nur Silberacetat tut dies.

Fügt man Salpetersäure hinzu, so sinkt die Menge des gefällten Broms und man erreicht ähnlich wie beim Chlorid bei etwa 6—9 Mol. Säure ein Minimum, welches aber weit über dem beim Chlorid beobachteten $^1/_3$ liegt. Man erhält als Minimum etwa 47% Brom gleich etwa $^3/_4$ des Gesamtbroms; steigert man die

[1] *Compt. rend.* **110** (1890), 1029. S. auch Werner u. Gubser, *Ann. Chem.* **322** (1902), 340.

Tabelle 21.

Bromfällungen im grünen Chrombromidhydrat durch verschiedene Silbersalze in für 3 Atome Brom berechneter Menge. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$CrBr_3.6H_2O$ g	Silbersalz für 3 Atome Brom berechnet	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtbrom in %
		AgBr g	Br %	AgCl g	Br %	
0.2090	Silbernitrat	0.2930	59.66	0	0	59.66[1]
0.0683	Silbersulfat	0.0966	60.19	0	0	60.19
0.1320	Silberacetat	0.1852	59.71	0	0	59.71
0.1216	Silberlactat	0.1708	59.77	0	0	59.77
0.1251	Silberchlorat	0.1756	59.73	0	0	59.73[2]
0.1234	Silberperchlorat	0.1734	59.80	0	0	59.80[2]

Salpetersäure, so wächst auch die Menge des gefällten Broms wieder ziemlich stark und bei 72 Mol. werden $^{11}/_{12}$ davon niedergeschlagen. Beim Chlorid wurde bei Zusatz derselben Menge Salpetersäure nur wenig mehr als $^1/_3$ gefällt (Tabelle 9a S. 19).

Tabelle 22.

Bromfällungen im grünen Chrombromidhydrat mit für 3 Atome Brom berechnetem Silbernitrat unter Zusatz steigender Mengen Salpetersäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort filtriert.

$CrBr_3.6H_2O$ g	NO_3H in Mol. auf 1 Mol. $CrBr_3.6H_2O$	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtbrom in %
		AgBr g	Br %	AgBr g	Br %	
0.1524	0	0.2139	59.73	0	0	59.73
0.2330	1	0.2934	53.59	0.0342	6.24	59.83
0.1914	2	0.2190	48.69	0.0498	11.07	59.76
0.2184	3	0.2512	48.95	0.0564	10.99	59.94
0.2248	4	0.2512	47.55	0.0656	12.42	59.97
0.1800	6	0.1990	47.05	0.0556	13.14	60.19
0.1344	9	0.1474	46.67	0.0416	13.17	59.84
0.2358	12	0.2772	50.03	0.0534	9.63	59.66
0.2596	24	0.3218	52.75	0.0442	7.24	59.99
0.1832	48	0.2276	52.87	0.0310	7.20	60.07
0.2620	72	0.3378	54.87	0.0308	5.00	59.87

[1] Berechnet für 1 Br 19.98 %, für 2 Br 39.97 %, für 3 Br 59.95 %.

[2] Bei diesen Versuchen war das gebildete AgBr so schleimig, dafs es nicht filtriert werden konnte. Erst nach Zusatz von 2.0 g Natriumchlorat resp. Natriumperchlorat war dies möglich.

Es wurden dann noch Fällungen mit Silberchlorat unter Zusatz von Chlorsäure und solche mit Silberperchlorat unter Zusatz von Überchlorsäure gemacht. Diese drücken das Brom weiter herunter als die Salpetersäure, die Chlorsäure beinahe bis zu $^2/_3$, die Überchlorsäure bis zu $^2/_3$ (berechnet: 39.97 % Br). Bei der Überchlorsäure ist es eigentümlich, dafs die ersten 24 Mol. die Menge des gefällten Bromsilbers gar nicht vermindern, während 48 Mol. sie sogleich auf $^2/_3$ reduzieren. Beim Chlorid verhielten sich Chlorsäure und Überchlorsäure wie Salpetersäure, durch alle wurde von einer bestimmten Menge an $^1/_3$ des Chlors gefällt.

Tabelle 23.

Bromfällungen im grünen Chrombromidhydrat mit für 3 Atome Brom berechnetem Silberchlorat unter Zusatz steigender Mengen Chlorsäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort filtriert.

$CrBr_3.6H_2O$ g	$HClO_3$ in Mol. a. 1 Mol. Bromid	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtbrom in %
		AgBr g	Br %	AgBr g	Br %	
0.1251	0	0.1756	59.73	0	0	59.73
0.1138	3	0.1210	45.25	0.0386	14.44	59.69
0.1228	6	0.1236	42.83	0.0488	16.91	59.74
0.1042	12	0.1040	42.48	0.0432	17.64	60.12
0.1224	24	0.1244	43.25	0.0480	16.69	59.94
0.1298	48	0.1340	43.93	0.0496	16.26	60.19
0.1298	96	0.1338	43.87	0.0498	16.33	60.20

Tabelle 24.

Bromfällungen im grünen Chrombromidhydrat mit für 3 Atome Brom berechnetem Silberperchlorat unter Zusatz steigender Mengen Überchlorsäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort filtriert.

$CrBr_3.6H_2O$ g	$HClO_4$ in Mol. auf 1 Mol. Bromid	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gezamtbrom in %
		AgBr g	Br %	AgBr g	Br %	
0.1516	3[1]	0.2134	59.94	0	0	59.94
0.1026	6[1]	0.1444	59.89	0	0	59.89
0.1150	12[1]	0.1615	59.76	0	0	59.76
0.1242	24[1]	0.1742	59.68	0	0	59.68
0.0964	48	0.0922	40.70	0.0438	19.34	60.03
0.1086	96	0.1014	39.73	0.0514	20.14	59.87

[1] Bei diesen Fällungen war das abgeschiedene Bromsilber so schleimig, dafs es erst nach Zusatz von je 2.0 Natriumperchlorat abfiltriert werden konnte.

Die Werte der elektrischen Leitfähigkeit führen nach Werner und Gubser wie beim Chlorid zu dem Schlufs, dafs das Bromid wie das Chlorid im ersten Moment der Lösung nur ein Bromion bilde:

$$\left(Cr_4^{Br_2}H_2O\right) Br + 2\,aq.$$

Beim Chlorid waren die starken Säuren imstande, den Übergang des grünen in des grauviolette Salz bei Gegenwart von Silbersalzen so zu verlangsamen, dafs diese nur $^1/_3$ des Chlors fällten; beim Bromid vermögen sie dies nicht, hier werden mindestens $^2/_3$ niedergeschlagen.

Endlich seien noch einige Beobachtungen über die grauvioletten Salze mitgeteilt.

Ich stellte das grauviolette Chlorid nach dem von Werner und Gubser[1] etwas abgeänderten Verfahren von Recoura dar, löste wie jene Autoren das zum ersten Male abgeschiedene grauviolette Pulver wieder in wenig Wasser und leitete in die unter 0° abgekühlte Lösung Chlorwasserstoff, worauf sich das grauviolette Chlorid in schönen Kriställchen abschied.

Als ich mit demselben unter Zusatz von Salpetersäure genau wie beim grünen Chlorid Chlorfällungen machte, fand ich, dafs bei der ersten Fällung nicht alles Chlor niedergeschlagen wurde, etwa 1 % war noch im Filtrat enthalten. Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit, welche Herr Dr. W. Federlin im hiesigen Institut auszuführen die Freundlichkeit hatte, lieferten etwas niedrigere Werte als sie Werner und Gubser erhielten. Ich vermutete daher, dafs das Salz noch etwas grünes Chlorid enthalte, und wiederholte die Reinigung durch Auflösen in wenig Wasser und Fällen durch Einleiten von Salzsäuregas noch 4 mal. In diesem Salz wurde durch etwas mehr als die berechnete Menge Silbernitrat mit und ohne Zusatz von Salpetersäure sogleich das gesamte Chlor bis auf Spuren gefällt; diese zeigten sich namentlich bei Zusatz von Salpetersäure im Filtrat als allmählich entstehende, nicht abfiltrierbare Opaleszenzen.

Was die Kristallform betrifft, so bildete das Salz unter dem Mikroskop meistens 4 oder 6 seitige, gut begrenzte Säulchen, bezw.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 1591.

Durchwachsungszwillinge oder -Drillinge, selten rautenförmige Täfelchen. Die Kristalle sind gerade auslöschend, das Achsenbild ist wegen ausserordentlicher Kleinheit und Hygroskopizität nicht zu beobachten (nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dr. PLIENINGER).

I. 0.1664 g Substanz: 0.2672 g AgCl. — 0.3702 g Substanz: 0.1060 g Cr_2O.
II. 0.1700 g Substanz: 0.2734 g AgCl. — 0.2440 g Substanz: 0.0706 g Cr_2O_3.

Berechnet für $CrCl_3.6H_2O$:	Gefunden: I	II
Cr = 19.54 %	19.60	19.81
Cl = 39.90 „	39.70	39.76

Das grauviolette Bromid ist sogleich rein und liefert mit Silbernitrat auch bei Zusatz von Salpetersäure das gesamte Brom. Seine Kristallform stimmt mit der des Chlorids völlig überein.

0.2504 g Substanz: 0.3526 g AgBr. — 0.2756 g Substanz: 0.0532 g Cr_2O_3.

Berechnet für $CrBr_3.6H_2O$:	Gefunden:
Cr = 13.04 %	13.22
Br = 59.95 „	59.93

Die Lösung sowohl des grauvioletten Chlorids als des Bromids in Wasser reagiert sauer, die grauvioletten Salze sind wie die isomeren grünen hydrolytisch gespalten; die alkoholischen Lösungen der beiden Salze reagieren neutral, ebenso wie diejenigen der grünen.

[1] WERNER und GUBSER, *Ann. Chem.* **322** (1902), 343.